

⑤

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 07 C 15/04

C 07 C 15/08

C 07 C 3/62

C 07 C 3/58

DT 25 58 035 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 25 58 035

⑫

Aktanzeichen: P 25 58 035.2

⑬

Anmeldetag: 22. 12. 75

⑭

Offenlegungstag: 23. 6. 77

⑯

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑮

Bezeichnung:

Kombiniertes Verfahren zur katalytischen Umwandlung und Hydrodealkylierung von Kohlenwasserstoffen

⑯

Anmelder:

Mobil Oil Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑯

Vertreter:

Thomsen, D., Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑯

Erfinder:

Bonacci, John Carl, Cherry Hill;
Morrison, Roger Allen, West Deptford;
Brennan, James Aloysius, Cherry Hill; N.J. (V.St.A.)

DT 25 58 035 A 1

● 6. 77 709 825/1055

18/110

Patentansprüche

1. Kombiniertes Einzelreaktorverfahren zur katalytischen Umwandlung von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und alternativ zur thermischen Hydrodealkylierung der betreffenden alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe in dem Reaktor mit Wasserstoff und mit einer katalytisch wirksamen Menge eines sauren heterogenen Katalysatormaterials, das für die katalytische Umwandlung der Kohlenwasserstoffe unter Reaktionsbedingungen geeignet ist, die für die katalytische Umwandlung wirksam sind, bei einer Temperatur im Bereich von etwa 288°C (550°F) bis etwa 538°C (1000°F) in Berührung bringt und alternativ den Kohlenwasserstoff, Wasserstoff und ein Medium zur reversiblen Vergiftung der sauren Stellen des heterogenen Katalysatormaterials in den Reaktor unter Bedingungen, die für die thermische Hydrodealkylierung wirksam sind, und bei einer Temperatur im Bereich von etwa 427°C (800°F) bis etwa 704°C (1300°F) einleitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als heterogenes Katalysatormaterial ein kristallines Aluminosilikatzeolithmaterial oder das thermische Zersetzungprodukt davon verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zeolithmaterial Zeolithe X, Y, L, Beta, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21, Faujasit, Ferrierit, Erionit, Mordenit oder

709825/1055

ORIGINAL INSPECTED

Tetraäthylammonium(TEA)-Mordenit verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man Zeolith ZSM-4 verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man Zeolith ZSM-5 verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man Zeolith ZSM-11 verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man Zeolith ZSM-21 verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß das kristalline Aluminosilikatzeolithmaterial oder das
thermische Zersetzungprodukt davon in einer Menge zwischen etwa
1 und etwa 90 Gew.-% in einem Bindemittel dafür kombiniert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß das Zeolithmaterial in einer Menge zwischen etwa 1 und
etwa 90 Gew.-% in einem Bindemittel dafür kombiniert wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man als Bindemittel Aluminiumoxyd
verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

709825/1055

daß man die katalytische Umwandlung unter Reaktionsbedingungen bei einer Temperatur zwischen etwa 288°C (550°F) und etwa 538°C (1000°F), einem Druck zwischen etwa $3,52 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (50 psig) und etwa $56,2 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (800 psig) und einer gewichtsmäßigen stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen zwischen etwa 0,1 und etwa 20 und die thermische Hydodealkylierung unter Reaktionsbedingungen bei einer Temperatur zwischen etwa 427°C (800°F) und etwa 704°C (1300°F), einem Druck zwischen etwa $3,52 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (50 psig) und etwa $56,2 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (800 psig) und einer gewichtsmäßigen stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen zwischen etwa 0,1 und etwa 20 durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Medium zur reversiblen Vergiftung der sauren Stellen des heterogenen Katalysatormaterials basische Verbindungen, die Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoffatome enthalten, verwendet.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Medium zur reversiblen Vergiftung Ammoniak, Alkylamin oder ein aromatisches Amin verwendet wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Medium zur reversiblen Vergiftung Ammoniak verwendet wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

709825 / 1055

- 24 -

4

dadurch gekennzeichnet, daß als Medium zur reversiblen Vergiftung ein Alkylamin verwendet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylamin zur reversiblen Vergiftung n-Hexylamin verwendet wird.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als katalytische Umwandlung Disproportionierung, Transalkylierung, Isomerisierung oder Umwandlung eines Schweraromatengemisches zu Benzol, Toluol und/oder Xylolen ausgeführt wird, wobei das Schweraromatengemisch aus weniger als etwa 20 Gew.-% C₈-Alkylaromaten und der Rest aus C₉ bis C₁₂-Alkylaromaten besteht.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als alkylaromatischer Kohlenwasserstoff mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen Toluol eingesetzt wird.

709825/1055

München, 22. Dezember 1975

Mobil Oil Corporation
New York, N.Y., USA

Kombiniertes Verfahren
zur katalytischen Umwandlung und Hydrodealkylierung
von Kohlenwasserstoffen

Die Erfindung bezieht sich auf ein kombiniertes Einzelreaktorverfahren zur katalytischen Umwandlung von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. Disproportionierung von Toluol zu Benzol und Xylolen, und alternativ zur thermischen Hydrodealkylierung von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. thermische Hydrodealkylierung von Toluol zu Benzol, wobei die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe im Reaktor mit Wasserstoff und

709825/1055

- 2 -

6

mit einer katalytisch wirksamen Menge eines sauren heterogenen Katalysatormaterials in Berührung gebracht werden, das für diese katalytische Umwandlung der alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe unter solchen Reaktionsbedingungen geeignet ist, die für diese Umwandlung wirksam sind, d.h. einschließlich einer Temperatur im Bereich von etwa 288°C (550°F) bis etwa 538°C (1000°F); alternativ werden die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und ein Medium für die reversible Vergiftung der sauren Stellen des heterogenen Katalysatormaterials in den Reaktor unter solchen Bedingungen eingeleitet, die bei der thermischen Hydrodealkylierung wirksam sind, d.h. einschließlich einer Temperatur im Bereich von etwa 427°C (800°F) bis etwa 704°C (1300°F).

So betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Ausführung der katalytischen Umwandlung von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. Disproportionierung von Toluol zu Benzol und Xylen, und alternativ die thermische Hydrodealkylierung der alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe, z.B. thermische Hydrodealkylierung von Toluol zu Benzol, wobei diese Vorgänge gewünschtenfalls jeweils gesondert in demselben Reaktor durchgeführt werden können.

Sowohl die katalytische Disproportionierung von Toluol als auch die thermische Dealkylierung von Toluol sind bekannt. Bisher sind jedoch gesonderte Reaktoren für jedes Verfahren eingesetzt worden, nämlich wegen der Unterschiede in den Verfahrensbedingungen, die jeweils erforderlich sind.

709825/1055

- 2 -

7

In den USA-Patentschriften 3 140 253 und 3 280 212 ist die Disproportionierung in Gegenwart von aktivierten kristallinen Aluminosilikaten beschrieben.

Die Verwendung eines Doppelreaktorsystems zur Ausführung der Disproportionierung und/oder Dealkylierung von Toluol einschließlich der notwendigen Anwendung von unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und Katalysatoren oder im Fall der thermischen Dealkylierung in Abwesenheit eines Katalysators hat sich als aufwendig, schwerfällig und langwierig in der Durchführung erwiesen.

Die Aufgabe der Erfindung liegt daher in der Schaffung eines verbesserten Verfahrens zur Ausführung der katalytischen Umwandlung von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. Disproportionierung von Toluol, und alternativ gewünschtenfalls thermische Hydrodealkylierung der alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol.

Erfnungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein kombiniertes Einzelreaktorverfahren gelöst, wobei die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, in dem Reaktor mit Wasserstoff und mit einer katalytisch wirksamen Menge eines sauren heterogenen Katalysatormaterials, das für die Umwandlung von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. für die Toluoldisproportionierung, geeignet ist, unter Reaktionsbedingungen, die für die Umwandlung,

709825/1055

z.B. für die Disproportionierung, wirksam sind, in Berührung gebracht; alternativ werden gewünschtenfalls die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Wasserstoff und ein Medium zur reversiblen Vergiftung der sauren Stellen des Katalysatormaterials in den Reaktor unter solchen Reaktionsbedingungen geleitet, die für die betreffende thermische Hydrodealkylierung wirksam sind.

Das heterogene Katalysatormaterial zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann irgendeines aus der Vielzahl von sauren heterogenen Katalysatormaterialien sein, das die Umwandlung von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. die Toluoldisproportionierung, unter Bedingungen gewährleistet, die bei einer solchen Reaktion wirksam sind. Beispiele solcher Katalysatormaterialien sind u.a. kristalline Aluminosilikatzeolithe, z.B. X, Y, L, Beta, Faujasit, Ferrierit, Erionit, Mordenit, Tetraäthylammonium(TEA)-mordenit, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-11 oder ZSM-21.

Weitere Beispiele für solche Katalysatormaterialien sind u.a. nicht-zeolithische Materialien, wie siliciumhaltige Materialien, z.B. Siliciumdioxyd in Kombination mit Oxyden von Metallen aus den Gruppen IIA, IIIA, IVB oder VB des Periodischen Systems der Elemente. Beispiele für solche siliciumhaltigen Materialien sind u.a. Siliciumdioxyd/Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd/Magnesiumoxyd, Siliciumdioxyd/Zirkonoxyd, Siliciumdioxyd/Thoroxyd, Siliciumdioxyd/Berylliumoxyd, Siliciumdioxyd/Titanoxyd, ferner ternäre Zusammensetzungen bzw. Mischungen von Siliciumdioxyd, z.B. Siliciumdioxyd/Aluminiumoxyd/Thoroxyd

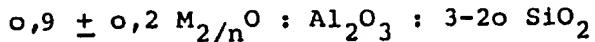
709825/1055

- 8 -

9

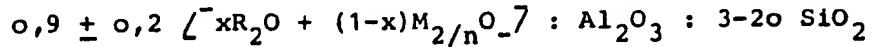
oder Siliciumdioxyd/Aluminiumoxyd/Zirkonoxyd.

Ein solches Katalysatormaterial zur geeigneten Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist im sauren Zustand Zeolith ZSM-4 und thermisch behandelte Produkte davon. Zeolith ZSM-4 ist aus der Britischen Patentschrift 1 117 568 bekannt; so kann Zeolith ZSM-4 formelmäßig durch die Molverhältnisse der Oxyde im wasserfreien Zustand folgendermaßen dargestellt werden:



worin M ein Kation und n die Valenz von M bedeuten.

In der synthetisch hergestellten Form hat Zeolith ZSM-4 die vorstehend genannte Formel, worin M ein Gemisch aus Tetramethylammoniumkationen und Alkalimetallkationen ist und n die oben angegebene Bedeutung hat. Die ursprünglichen Kationen können in solcher Menge vorhanden sein, daß der Anteil an Tetramethylammoniumkationen zwischen 1 und 50 % mit Bezug auf die Gesamtmenge der ursprünglichen Kationen liegt. Deshalb kann dieses Zeolithmaterial mit Bezug auf die Molverhältnisse der Oxyde im wasserfreien Zustand durch die nachstehende Formel ausgedrückt werden:



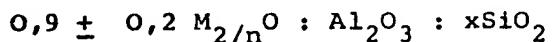
worin R Tetramethylammonium und M ein Alkalimetallkation bedeuten.

709825/1055

- 8 -

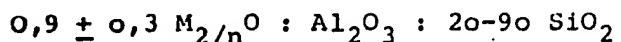
10

Andere Katalysatormaterialien, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, sind im sauren Zustand Zeolith ZSM-5 oder dessen thermisches Zersetzungprodukt. Zeolith ZSM-5 ist in der USA-Patentschrift 3 702 886 beschrieben. In einer bevorzugten synthetischen Form hat ZSM-5 die folgende, mit Bezug auf die Molverhältnisse der Oxyde in wasserfreier Form dargestellte Formel:



worin M ein Gemisch von Alkalimetallkationen, insbesondere Natrium, und Tetraalkylammoniumkationen ist, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten; ferner hat x einen Wert von wenigstens 5.

Ein weiteres Katalysatormaterial, das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet ist, ist Zeolith ZSM-11 oder dessen thermisches Zersetzungprodukt, soweit in saurer Form vorliegend; dieses Material ist in der USA-Patentschrift 3 709 979 beschrieben. In synthetischer Form hat Zeolith ZSM-11 zur erfindungsgemäßen Verwendung als Katalysatorzusammensetzung die folgende, mit Bezug auf die Molverhältnisse der Oxyde im wasserfreien Zustand ausgedrückte Formel:

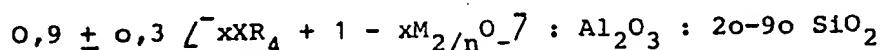


worin M ein Gemisch aus wenigstens einem der quaternären Kationen von einem Element der Gruppe VA des Periodischen Systems und

709825/1055

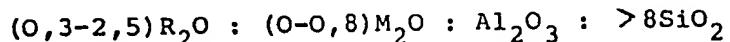
-11-

Alkalimetallkationen ist, insbesondere Natrium. Die ursprünglichen Kationen können in solcher Menge vorhanden sein, daß der Anteil an quaternären Metallkationen zwischen 10 und 90 % mit Bezug auf die Gesamtmenge der ursprünglichen Kationen liegt. So kann dieses Zeolithmaterial mit Bezug auf die Molverhältnisse der Oxyde im wasserfreien Zustand durch die folgende Formel ausgedrückt werden:



worin R eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, M ein Alkalimetallkation, X ein Element aus der Gruppe VA, insbesondere ein Metall, und x eine Zahl zwischen 0,1 und 0,9 bedeuten.

Zeolith ZSM-21 (beschrieben in der USA-Patentanmeldung No. 393 767 vom 4. September 1973) oder dessen thermisches Zersetzungprodukt sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls gut geeignet. ZSM-21 kann durch die folgende allgemeine Formel mit Bezug auf die Molverhältnisse der Oxyde im wasserfreien Zustand ausgedrückt werden:

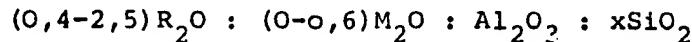


worin R ein organisches stickstoffhaltiges Kation und M ein Alkalimetallkation bedeuten.

709825/1055

- 8 -
12

In einer bevorzugten synthetischen Form hat Zeolith ZSM-21 die folgende, mit Bezug auf die Molverhältnisse der Oxyde im wasserfreien Zustand ausgedrückte Formel:



worin R ein organisches stickstoffhaltiges Kation bedeutet, insbesondere ein solches Kation, das von Äthylendiamin-, Pyrrolidin- oder 2-(Hydroxyalkyl)trialkylammoniumverbindungen abgeleitet ist, worin Alkyl die Bedeutung von Methyl, Äthyl oder einer Kombination von Methyl und Äthyl hat; in obiger Formel haben ferner M die Bedeutung eines Alkalimetalls, insbesondere Natrium, und x die Bedeutung einer Zahl von größer als 8 bis etwa 50.

Das synthetische ZSM-21 Zeolithmaterial hat eine definierte kennzeichnende kristalline Struktur, deren Röntgenbeugungsbild im wesentlichen die ausgeprägten Linien gemäß der nachstehenden Tabelle I zeigt.

Tabelle I

d (Å)	relative Intensität
$9,5 \pm 0,30$	vs
$7,0 \pm 0,20$	m
$6,6 \pm 0,10$	m
$5,8 \pm 0,10$	w

709825 / 1055

- 8 -

13

4,95 ± 0,10	w
3,98 ± 0,07	s
3,80 ± 0,07	s
3,53 ± 0,06	vs
3,47 ± 0,05	vs
3,13 ± 0,05	w
2,92 ± 0,05	w

Diese Werte sind nach üblichen Arbeitsweisen bestimmt worden. Die Bestrahlung bestand aus der K-alpha-Dublette von Kupfer; ein Geigerzählerspektrometer mit einem Meßstreifen-schreibgerät wurde dabei verwendet. Die Scheitelwerte (I) und die Positionen als Funktion von $2 \times \Theta$ (wobei Θ den Bragg-Winkel bedeutet) wurden vom Spektrometerstreifen abgelesen. Hieraus wurden die relativen Intensitäten ($100 I/I_0$, wobei I_0 die Intensität der stärksten Linie oder Spitze bedeutet) und d (obs.), d.h. die Netzebenenabstände in Å entsprechend den aufgezeichneten Linien berechnet. In Tabelle I sind die relativen Intensitäten in den Symbolen vs = sehr stark, s = stark, m = mittel und w = schwach angegeben. Ein solches Röntgenbeugungsbild ist für alle Arten von ZSM-21-Zusammensetzungen charakteristisch. Ionenaustausch von Natriumionen mit anderen Kationen ergibt im wesentlichen dasselbe Bild mit einigen geringen Verschiebungen in den Netzebenenabständen und Variation in der relativen Intensität.

709825/1055

- 16 -

14

Zeolith ZSM-21 zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann zweckmäßig dadurch erhalten werden, daß zunächst eine Lösung hergestellt wird, die Ausgangsmaterialien für ein Alkalimetallocyd, vorzugsweise Natriumoxyd, eine organische stickstoffhaltige Verbindung, ein Oxyd von Aluminium, ein Oxyd von Silicium und Wasser enthält, so daß man eine Mischung bzw. Zusammensetzung erhält, die mit Bezug auf die Molverhältnisse der Oxyde im Bereich der folgenden Angaben liegt:

	<u>Breite</u>	<u>bevorzugt</u>
$\frac{R^+}{R^+ + M^+}$	0,2 - 1,0	0,3 - 0,9
OH^-/SiO_2	0,05 - 0,5	0,07 - 0,49
H_2O/OH^-	41 - 500	100 - 250
SiO_2/Al_2O_3	8,8 - 200	12 - 60

wobei R ein organisches stickstoffhaltiges Kation bedeutet und M ein Alkalimetallion darstellt; das Gemisch wird in dieser Form gehalten, bis Kristalle von dem Zeolithmaterial gebildet werden (die Menge an OH⁻-Ionen wird nur aus den anorganischen Ausgangsmaterialien des Alkali ohne irgendeinen organisch-basischen Beitrag berechnet). Anschließend werden die Kristalle von der Flüssigkeit abgetrennt und gewonnen. Typische Reaktionsbedingungen bestehen darin, daß man das vorstehend genannte Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von etwa 90°C bis etwa 400°C während einer Zeitdauer von etwa 6 Stunden bis etwa 100 Tagen erhitzt. Ein bevorzugter Temperaturbereich

709825/1055

- 24 -
95

liegt bei etwa 150°C bis 400°C, wobei die Zeitdauer bei entsprechender Temperatur im Bereich von etwa 6 Stunden bis etwa 80 Tagen reicht.

Das Digerieren von Gelteilchen wird ausgeführt, bis Kristalle gebildet werden. Das Festprodukt wird vom Reaktionsmedium abgetrennt, z.B. durch Abkühlen der Gesamtmaschung auf Raumtemperatur, Filtrieren und Waschen mit Wasser.

Das kristalline Produkt wird bei z.B. 110°C (230°F) etwa 8 bis 24 Stunden lang getrocknet. Natürlich können gewünschtenfalls auch mildere Bedingungen angewendet werden, z.B. Raumtemperatur unter Vakuum.

Die Zusammensetzung oder Mischung für die Herstellung des synthetischen ZSM-21-Materials kann unter Anwendung von Materialien erhalten werden, die das geeignete Oxyd ergeben. Solche Zusammensetzungen sind z.B. Aluminate, Aluminiumoxyd, Silikate, Silicahydrosol, Silicagel, Kieselsäure und Hydroxyde. Jede Oxydkomponente, die im Reaktionsgemisch zur Herstellung von ZSM-21 eingesetzt wird, kann durch eine oder mehrere entsprechende Reaktionskomponenten eingebracht werden; es kann eine entsprechende Vermischung in irgendeiner Reihenfolge stattfinden. Beispielsweise kann irgendein entsprechendes Oxyd durch eine wäßrige Lösung, Natriumhydroxyd oder durch eine wäßrige Lösung eines geeigneten Silikats eingebracht werden; das organische stickstoffhaltige Kation kann durch eine entsprechende Verbindung eines solchen Kations eingebracht werden,

709825/1055

- 12 -

16

z.B. durch das Hydroxyd oder durch ein Salz, ferner durch die genannten Amine. Das Reaktionsgemisch kann entweder ansatzweise oder kontinuierlich hergestellt werden. Kristallgröße und Kristallisierungszeit der ZSM-21-Zusammensetzung variieren mit der Art der verwendeten Reaktionsmischung.

Gemäß dieser Herstellung kann R die Bedeutung von einem oder mehreren aus einer Vielzahl von organischen stickstoffhaltigen Kationen haben, die in einer Menge von nicht weniger als 40 % der Gesamtmischung vorhanden sind; Beispiele hierfür sind u.a. solche Kationen, die von Pyrrolidin, 2-(Hydroxyalkyl)-trialkylammoniumverbindungen, wie 2-(Hydroxyäthyl)triäthylammoniumchlorid, und von Äthylendiamin abgeleitet sind. Beispiele für 2-(Hydroxyalkyl)trialkylammoniumverbindungen, die im Hinblick auf den vorstehend genannten Index R bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, sind u.a. Halogenide (z.B. Fluoride, Chloride oder Bromide), Sulfate, Acetate, Nitrates etc.

Ferner kann M die Bedeutung von einem oder mehreren von einer Vielzahl von Alkalimetallkationen haben, zweckmäßig u.a. alle Alkalimetallionen, die sich von Alkalimetalloxyd oder einem entsprechenden Hydroxyd ableiten, ferner Alkalimetallionen aus den Alkalimetallsilikaten und entsprechenden Aluminaten (nicht eingeschlossen sind Alkalimetallsalze, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, die aus der Neutralisierung von zugefügten anorganischen Säuren, wie HCl oder H_2SO_4 , oder von sauren Salzen, wie $Al_2(SO_4)_3$, stammen). Beispiele entsprechender geeigneter Alkalimetallionen sind u.a. Natrium oder Kalium.

709825/1055

- 12 -
17

Die ursprünglichen Kationen der vorstehend genannten Zeolithe können entsprechend den bekannten Techniken ausgetauscht werden, d.h. wenigstens zum Teil, nämlich durch Ionenaustausch mit anderen Kationen. Bevorzugte Austauschkationen sind u.a. Metallionen, Ammoniumionen, Alkylammoniumionen, Arylammoniumionen, Wasserstoffionen und entsprechende Gemische. Besonders bevorzugte Kationen für diesen Zweck sind u.a. solche von Wasserstoff, seltenen Erdmetallen und Metallen der Gruppen IIA, IIIA, IVA, IB, IIB, IIIB, IVB, VIB und VIII des Periodischen Systems der Elemente.

Die vorstehend genannten kristallinen Zeolithe, insbesondere deren Ammoniumform, Alkylammoniumform und Aryl-ammoniumform, können durch thermische Behandlung vorteilhaft in eine andere Form umgewandelt werden. Diese thermische Behandlung wird üblicherweise durch Erhitzen von einer dieser Formen bei einer Temperatur von wenigstens 371°C (700°F) über eine Zeitdauer von mindestens 1 Minute und im allgemeinen nicht mehr als 20 Stunden ausgeführt. Während unteratmosphärischer Druck bei der thermischen Behandlung angewendet werden kann, ist aus Gründen der Zweckmäßigkeit atmosphärischer Druck erwünscht. Bevorzugt ist, die thermische Behandlung in Gegenwart von Feuchtigkeit durchzuführen, obwohl Feuchtigkeit nicht absolut notwendig ist. Die thermische Behandlung kann bei einer Temperatur bis zu etwa 871°C (1600°F) ausgeführt werden; bei dieser Temperatur beginnt das Auftreten einer gewissen Zersetzung.

709825 / 1055

- 14 -

18

Die sauren heterogenen Katalysatormaterialien, wie vorstehend beschrieben, werden in einer großen Vielzahl von besonderen Größen gebildet. Generell können die Teilchen in Form eines Pulvers, in Form von Körnchen oder in Teilchenform vorliegen, z.B. als Extrudat mit einer Teilchengröße, die ausreicht, um durch ein Sieb mit der Maschenweite 2 (nach Tyler) hindurchzugehen und durch ein Sieb mit einer Maschenweite 400 (nach Tyler) zurückgehalten zu werden. In solchen Fällen, wo der Katalysator ausgeformt wird, z.B. durch Extrusion, kann das Aluminosilikat vor dem Trocknen extrudiert oder auch getrocknet oder teilweise getrocknet und erst dann extrudiert werden.

Im Fall von vielen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann erwünscht sein, in die Mischung ein anderes oder weiteres Material einzufüllen, das gegenüber den Temperaturen oder anderen Bedingungen, die bei der Ausführung der thermischen Dealkylierung in dem betreffenden Verfahren angewendet werden, resistent ist. Solche Materialien sind beispielsweise aktive oder inaktive Materialien und synthetische oder natürlich auftretende Zeolithe, ferner anorganische Materialien, wie z.B. Tonerde, Siliciumdioxyd bzw. Kieselsäure und/oder Metalloxyde, wie Aluminiumoxyd. Letzteres kann entweder natürlich vorkommendes Material sein oder in Form von gelatinösen Niederschlägen oder Gelen vorliegen, z.B. Gemische von Siliciumdioxyd und Metalloxyden. Normalerweise sind Zeolithmaterialien in natürlich vorkommende Tonerden, z.B. Bentonit oder Kaolin, einverleibt worden, um die Bruchfestigkeit der Katalysatoren

709825 / 1055

unter technischen Arbeitsbedingungen zu verbessern. Diese Materialien, d.h. Tonerden, Oxyde etc., wirken als Bindemittel für den Katalysator. Erwünscht ist die Schaffung eines Katalysators mit guter Bruchfestigkeit, da in einer Petroleumraffinerie bzw. Erdölraffinerie der Katalysator oftmals einer groben Handhabung unterworfen ist, die dazu führt, daß der Katalysator bis zu pulverförmigen Materialien zerkleinert wird, wodurch Probleme im Verfahrensgang entstehen können. So sind diese Tonerdebindemittel zum Zweck der Verbesserung der Bruchfestigkeit von Katalysatoren verwendet worden.

Außer den vorstehend genannten Materialien können die sauren heterogenen, erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren mit porösen Matrixmaterialien gebildet und hergestellt sein, z.B. mit Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd/Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd/Magnesiumoxyd, Siliciumdioxyd/Zirkonoxyd, Siliciumdioxyd/Thoroxyd, Siliciumdioxyd/Berylliumoxyd, Siliciumdioxyd/Titanoxyd etc., ferner mit ternären Zusammensetzungen, wie Siliciumdioxyd/Aluminiumoxyd/Thoroxyd, Siliciumdioxyd/Aluminiumoxyd/Zirkonoxyd, Siliciumdioxyd/Aluminiumoxyd/Magnesiumoxyd oder Siliciumdioxyd/Magnesiumoxyd/Zirkonoxyd. Das Matrixmaterial kann in Form eines Cogels vorliegen. Ferner kann ein Gemisch von solchen Komponenten eingesetzt werden. Die relativen Anteile an feinteiligem sauren kristallinen Aluminosilikat und organischem Oxydgelmatrixmaterial variieren in weitem Bereich mit dem Gehalt an kristallinem Aluminosilikat im Bereich von etwa 1 bis etwa 90 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 2 bis etwa 70 Gew.-% mit Bezug auf die Zusammensetzung.

709825/1055

Die Arbeitsbedingungen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind wesentlich und hängen von der spezifischen Reaktion ab, d.h. entweder thermische Dealkylierung oder katalytische Umwandlung, z.B. Disproportionierung, wie im Reaktor durchgeführt. Solche Bedingungen, wie Temperatur, Druck und Raumströmungsgeschwindigkeit, haben wesentlichen Einfluß auf das Verfahren und werden in Abhängigkeit davon variiert, ob katalytische Umwandlung oder thermische Dealkylierung erwünscht ist. Ferner beeinflußt die Anwesenheit von inertnen Verdünnungsmitteln im Zufuhrmaterial das Verfahren.

Wenn bei der praktischen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens katalytische Umwandlung in Betracht gezogen ist, wird der Reaktor bei einer Temperatur zwischen etwa 288°C (550°F) und etwa 538°C (1000°F) und bei einem Druck zwischen etwa 3,52 kg/cm² Manometer (50 psig) und etwa 56,2 kg/cm² Manometer (800 psig) gehalten. Das alkylaromatische Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial wird in die Verfahrensreaktion bei einer gewichtsmäßigen stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit (bezogen auf das Gewicht des katalytisch aktiven Materials) zwischen etwa 0,1 und etwa 20 eingebracht. Wasserstoff kann in die Verfahrensreaktion in ausreichenden Anteilen bzw. mit einer ausreichenden Geschwindigkeit eingebracht werden, damit ein Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis zwischen etwa 0 und etwa 8/1 aufrechterhalten wird.

Generell kann das katalytische Umwandlungsverfahren,

709825 / 1055

- 17 -
21

das in der erfindungsgemäßen Ausführungsform der katalytischen Umwandlung durchgeführt wird, in einer Disproportionierung, Transalkylierung, Isomerisierung und/oder Umwandlung eines Schweraromatengemisches, d.h. bestehend aus weniger als etwa 20 Gew.-% C₉-Alkylaromaten (Rest in erster Linie C₉ bis C₁₂-Alkylaromaten), zu Benzol, Toluol und Xylolen bestehen. Die generell eingehaltenen und bevorzugten Reaktionsbedingungen für die vorstehenden katalytischen Reaktionen (ausschließlich Isomerisierung) sind folgende: Temperatur im Bereich von etwa 399°C (750°F) bis etwa 482°C (900°F); Druck im Bereich von etwa 21,1 kg/cm² Manometer (300 psig) bis etwa 42,2 kg/cm² Manometer (600 psig); Raumströmungsgeschwindigkeit im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 5 WHSV; Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis von etwa 0,5 bis etwa 4. Die allgemein eingehaltenen und bevorzugten Reaktionsbedingungen für Isomerisierung bei der erfindungsgemäßen Ausführungsform der katalytischen Umwandlung sind folgende: Temperatur im Bereich von etwa 288°C (550°F) bis etwa 371°C (700°F); Druck im Bereich von etwa 7,03 kg/cm² Manometer (100 psig) bis etwa 21,1 kg/cm² Manometer (300 psig); Raumströmungsgeschwindigkeit im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 WHSV; Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 5.

Wenn die Reaktion der erfindungsgemäßen Ausführungsform der katalytischen Umwandlung in einer Transalkylierung besteht und die alkylaromatischen Kohlenwasserstoffe, die dem Reaktor zugeführt werden, unterschiedlich sind, z.B. C₇ und C₉-alkylaromatische Kohlenwasserstoffe, und die Ausführungsform in

709825/1055

- 18 -

22

thermische Dealkylierung abgeändert wird, kann das eine oder das andere der verschiedenen Zufuhrmaterialien gewünschtenfalls ausgesetzt werden.

Wenn eine Hydrodealkylierung die erfundungsgemäße Ausführungsform des Verfahrens darstellt, wird ein geringerer Anteil eines Mediums zur Vergiftung der sauren Stellen des heterogenen Katalysatormaterials in den Reaktor zusammen mit dem alkylaromatischen Kohlenwasserstoffzufuhrmaterial eingeleitet. Ein solches Vergiftungsmedium wird in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 10 Gew.-% (mit Bezug auf das Toluolzufuhrmaterial) und vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 1,0 Gew.-% in Abhängigkeit von der betreffenden relativen Wirksamkeit eingesetzt. Während der Ausführungsform der Dealkylierung wird der Reaktor bei einer Temperatur zwischen etwa 427°C (800°F) und etwa 704°C (1300°F) und bei einem Druck zwischen etwa 3,52 kg/cm² Manometer (50 psig) und etwa 56,2 kg/cm² Manometer (800 psig) gehalten. Das Toluoleinsatzmaterial wird in die Verfahrensreaktion bei einer gewichtsmäßigen stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit zwischen etwa 0,1 und etwa 20 eingebbracht. Wasserstoff wird während dieser Ausführungsform des Verfahrens bei einer ausreichenden Geschwindigkeit bzw. in ausreichenden Anteilen eingeleitet, damit ein Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis zwischen etwa 0,5 und etwa 10 eingehalten wird. Bevorzugte Bedingungen bei dieser Ausführungsform sind eine Temperatur zwischen etwa 510°C (950°F) und etwa 649°C (1200°F), ein Druck zwischen etwa 14,1 kg/cm² Manometer (200 psig) und etwa 42,2 kg/cm² Manometer (600 psig) und eine

709825/1055

- 39 -

43

Raumströmungsgeschwindigkeit zwischen etwa 0,5 und etwa 5.
Das bevorzugte Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis
liegt bei etwa 1 bis etwa 6.

Die Vergiftungsstoffe für die sauren Stellen, wie
bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet, sind solche,
die im wesentlichen eine solche Molekülgestalt besitzen, die
dafür ausreichend ist, daß sowohl die inneren sauren Stellen
als auch die äußeren sauren Stellen damit in Berührung gebracht
werden. Ferner soll die eingesetzte Vergiftungsverbindung
so beschaffen sein, daß sie weder mit dem Zufuhrmaterial
reagiert noch katalytische Aktivität (im Gegensatz zu ihrem
Verwendungszweck) besitzt.

Die Vergiftungsverbindung zur Verwendung bei dem
erfindungsgemäßen Verfahren kann gasförmig, flüssig oder in
Form eines Feststoffes, aufgelöst in einem geeigneten Lösungs-
mittel, wie z.B. Toluol, vorliegen.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Vergiftungsstoffe
sind u.a. basische Verbindungen, die Schwefel, Stickstoff oder
Sauerstoffatome enthalten, z.B. Ammoniak, Alkylamine mit 1 bis
40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis etwa 10 Kohlen-
stoffatomen, und aromatische Amine mit 5 bis etwa 40 Kohlen-
stoffatomen, vorzugsweise mit 5 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen.

Die sauren heterogenen Katalysatormaterialien zur
Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können darauf
709825 / 1055

- 20 -

24

niedergeschlagenes Metall enthalten, wodurch die Dealkylierung von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen ohne Behinderung der katalytischen Umwandlung der Kohlenwasserstoffe wirksam gefördert wird. Da ein solches Metall, beispielsweise u.a. gewisse Metalle aus den Gruppen VIII, IB und VIB des Periodischen Systems, durch den Giftstoff, der zur zeitweiligen Zerstörung von sauren Stellen am darin enthaltenen Katalysatormaterial in den Reaktor eingebracht worden ist, nicht beeinträchtigt wird, fördert ein auf dem betreffenden Katalysatormaterial oder dessen Träger niedergeschlagenes Metall die katalytische thermische Dealkylierung des alkylaromatischen Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials.

Wenn das Verfahren in einer Ausführungsform, d.h. entweder katalytische Umwandlung oder Dealkylierung, oder in der anderen Ausführungsform durchgeführt wird, kann es gewünschtenfalls leicht und effektiv auf die jeweils andere Ausführungsform umgeschaltet werden, nämlich einfach durch Starten- oder Stoppen des Flusses der Vergiftungsverbindung im Strom des Zufuhrmaterials und Einstellung der Reaktorbedingungen auf Temperatur, Druck und Raumströmungsgeschwindigkeit.

Die Erfindung wird nachstehend anhand einiger Beispiele näher veranschaulicht.

709825/1055

- 24 -

25

Beispiel 1

Ein Katalysator wurde aus einem Reaktionsgemisch dadurch hergestellt, daß zwei Lösungen bei Raumtemperatur in einer 1,27 cm (1/2 inch) -Normalrohrgewinde-Venturimisch-düse innig vermischt wurden. Die beiden Lösungen wurden als Lösung A und Lösung B bezeichnet. Lösung A wurde dadurch hergestellt, daß in 32,8 kg (72,2 engl. Pfund) Wasser folgende Bestandteile eingerührt wurden:

0,653 kg (1,44 engl. Pfund) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (MW = 595)
 7,167 kg (15,80 engl. Pfund) NaCl
 1,597 kg (3,52 engl. Pfund) H_2SO_4 (97 %)

Lösung B wurde dadurch hergestellt, daß in 23,9 kg (52,8 engl. Pfund) Wasser 19,15 kg (42,2 engl. Pfund) Wasser-glas (Q-Qualität; 28,9 Gew.-% SiO_2 , 8,9 Gew.-% Na_2O , Rest H_2O) eingerührt wurden.

Das resultierende Gemisch wurde in einen mit Leitblechen versehenen Druckautoklaven mit einem Fassungsvermögen von 113,6 l (300 Gallonen) gegeben. Dann wurden 1,29 kg (2,84 engl. Pfund) Tri-normal-propylamin in den Autoklaven eingebracht, worauf 2,56 kg (5,64 engl. Pfund) Methyläthylketon und 1,11 kg (2,44 engl. Pfund) n-Propylbromid folgten. Die letzteren drei organischen Materialien mischten sich und bildeten eine organische Schicht, die über dem wäßrigen Gel lag, das durch Vermischen der Lösungen A und B gebildet worden war. Der Autoklav wurde

709825/1055

- 22 -

26

dann verschlossen und unter Röhren bei einer Rührergeschwindigkeit von 76 U/min. (rpm) über eine Zeitdauer von etwa 13,7 Stunden erhitzt, bis die Temperatur etwa 160°C (320°F) erreicht hatte. Der Autoklav wurde dann bei dieser Temperatur ohne Röhren 13 Stunden lang gehalten, woraufhin er gegenüber der Atmosphäre zum Abdampfen von restlichen organischen Substanzen geöffnet und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

Das Produkt wurde aus dem Autoklaven entnommen; es wurde mit Wasser bis auf 0,01 Gew.-% restliches Chlor (bezogen auf Proben, die bei 593°C (1100°F) getrocknet wurden) gewaschen und bei 121°C (250°F) getrocknet. Das erhaltene Produkt war kristallin und wurde durch Rontgenstrahlenanalyse als ZSM-5 identifiziert. Durch Mikrophotographien wurde gezeigt, daß die Kristalle agglomeriert und die einzelnen Kristallite 0,5 X 1 - µm (Mikron) dünne Plättchen waren.

Das kristalline Produkt wurde dann in der folgenden Weise mit Aluminiumoxyd kombiniert: hochreines Al₂O₃ wurde 16 Stunden lang bei 93°C (200°F) hydratisiert, wobei ein Hydrat erzeugt wurde, das 53 % Wasser enthielt. Dieses Produkt wurde mit ZSM-5-Kristalliten gemischt, wobei sich eine Paste ergab, die etwa 39 % Wasser enthielt; es folgte Extrusion in einem hydraulischen Extruder zur Erzeugung eines 1,5875 mm (1/16")-Extrudats. Das Extrudat wurde getrocknet und in Luft bei 399°C (750°F) drei Stunden lang calciniert. Das calcinierte Extrudat wurde einem Ionenaustausch unterworfen, nämlich durch viermalige Behandlung während 1 Stunde jeweils bei Raumtemperatur mit

709825/1055

- 25 -

27

5 cm³ von 5 %-igem wäßrigen Ammoniumchlorid je Gramm ZSM-5. Das Extrudat wurde dann mit Wasser bei Raumtemperatur gewaschen, woraufhin es einem Austausch durch eine vierstündige Behandlung bei 88°C (190°F) mit 5 cm³ einer 1-normalen wäßrigen Nickel-nitratlösung je Gramm ZSM-5 unterworfen wurde. Danach wurde das Extrudat mit Wasser frei von Nickelionen gewaschen und dann bei 121°C (250°F) erhitzt und schließlich 3 Stunden lang in Luft bei 538°C (1000°F) calciniert. Die resultierende Katalysatorzusammensetzung enthielt 65 Gew.-% ionenausgetauschtes ZSM-5, 35 Gew.-% Aluminiumoxyd und 0,49 Gew.-% Nickel.

Beispiel 2

Zur Veranschaulichung der erfindungsgemäßen katalytischen Umwandlungsmethode wurde der extrudierte Katalysator (8,77 g) in ein Reaktionsgefäß aus korrosionsfestem Stahl eingebracht und bei 482°C (900°F) unter einem Druck von 42,2 kg/cm² Manometer (600 psig) mit 175 cm³/min. dort hindurchgeführten Wasserstoffs eine Stunde lang erhitzt. Ein Einsatzmaterial aus alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen, d.h. Toluol, das durch Silicagel perkoliert worden war, wurde durch den Reaktor bei einer Geschwindigkeit von 27,3 cm³/h (gewichtsmäßige stündliche Raumströmungsgeschwindigkeit von 2,7) mit 414 cm³/min. Wasserstoff (Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis 4/1) bei 60,1 kg/cm² Manometer (855 psig) Reaktordruck und 424°C (795°F) Reaktortemperatur hindurchgeleitet. Ein Materialgleichgewicht nach 28,8 Stunden im Arbeitsgang zeigte eine Umwandlung des Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials von 43,5 Gew.-% und eine Produkt-

709825 / 1055

- 24 -

28

verteilung (in Gew.-%), wie in der nachstehenden Tabelle II veranschaulicht ist.

Beispiel 3

Die Temperatur und der Druck des Reaktionssystems gemäß Beispiel 2 wurden auf 534°C (994°F) bzw. $43,9 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (625 psig) abgeändert; ansonsten wurde die Untersuchung unter den betreffenden Bedingungen fortgeführt. Nach einem Arbeitsgang von 56,6 Stunden zeigte die Untersuchung des entsprechenden Materialgleichgewichts eine Umwandlung von 61,1 Gew.-% und eine Produktverteilung (in Gew.-%), wie in der nachstehenden Tabelle II veranschaulicht ist.

Beispiel 4

Die Beispiele 2 und 3 wurden fortgesetzt, mit der Ausnahme jedoch, daß die Reaktortemperatur auf 533°C (991°F) und der Reaktordruck auf $44,3 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (630 psig) abgeändert wurden. Nach einem Arbeitsgang von 128,4 Stunden zeigte eine entsprechende Materialgleichgewichtsprüfung 57,8 Gew.-% Umwandlung und eine Produktverteilung (in Gew.-%), wie in der nachstehenden Tabelle II veranschaulicht.

709825/1055

- 26 -

29

Tabelle IIProduktverteilung (Gew.-%)

<u>Produkt</u>	<u>Beispiel 2</u>	<u>Beispiel 3</u>	<u>Beispiel 4</u>
Methan	0,08	3,8	1,9
Athan	1,79	5,7	3,2
Athylen	---	0,03	0,03
Propan	2,71	0,8	1,1
Isobutan	0,35	0,007	0,02
n-Butan	0,39	0,01	0,01
Isopentan	0,08	---	0,002
n-Pentan	0,02	---	---
2-Methylpentan	0,002	---	---
3-Methylpentan	0,002	---	---
Benzol	15,4	32,2	29,2
C ₇ -Paraffine	0,05	---	0,004
Toluol	56,6	38,9	42,2
C ₈ -Paraffine	0,004	---	---
Xylole	20,4	15,1	18,9
C ₉ -Aromaten	2,0	1,9	2,5
C ₁₀ ⁺ -Aromaten	0,4	1,5	1,0

709825/1055

Beispiele 5 bis 11

Bei weiteren katalytischen Umwandlungen wurde ein neuer Ansatz von Katalysatormaterial wie vorstehend beschrieben hergestellt. Der extrudierte Katalysator (8,77 g) wurde dann in ein Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl, wie es in den Beispielen 2 bis 4 verwendet wurde, eingebracht; es folgte Erhitzung bei 482°C (900°F) unter einem Druck von $42,2 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (600 psig) mit $175 \text{ cm}^3/\text{min}$. dort hindurchgeleiteten Wasserstoffs während einer Stunde. $27,6 \text{ cm}^3/\text{h}$ Anteile des alkylaromatischen Kohlenwasserstoffs, d.h. Toluol, als Ausgangsmaterial, das durch Silicagel perkoliert worden war, wurde durch den Reaktor (gewichtsmäßige stündliche Raumströmungsgeschwindigkeit von 2,72) mit $419 \text{ cm}^3/\text{min}$. Wasserstoff (Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis 4/1) unter verschiedenen Reaktorbedingungen bezüglich Temperatur und Druck hindurchgeleitet. Materialgleichgewichtsprüfungen wurden bei entsprechenden Zeitintervallen durchgeführt; die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle III zusammengestellt.

709825 / 1055

- 21 -
31

Tabelle III

Beispiel	5	6	7	8	9	10	11
Temperatur, °C (°F)	538 (1000)	536,7 (998)	537,2 (999)	538,5 (1001)	596 (1105)	595 (1103)	592,5 (1099)
Druck, kg/cm ² Manometer (psig)	21,8 (310)	21,4 (305)	21,8 (310)	22,1 (315)	21,8 (310)	21,8 (310)	22,1 (315)
Arbeitsgangzeit (h)	21,8	45,6	69,6	141,8	165,6	189,3	305,6
Produktverteilung (Gew.-%)							
Methan	0,6	0,4	0,4	0,4	7,7	7,9	5,6
Athan	2,0	1,8	1,3	1,6	1,4	1,1	0,8
Athylen	0,06	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02
Propan	0,8	0,7	0,6	0,7	0,4	0,5	0,4
Propylen	--	--	--	--	--	0,02	0,008
Isobutan	0,008	0,01	0,01	--	0,007	0,01	0,01
n-Butan	0,008	0,004	0,007	--	0,01	0,01	0,01
Benzol	28,2	27,1	26,0	24,1	29,9	26,8	25,3
C ₇ -Paraffine	0,14	0,08	--	--	0,04	--	0,07
Toluol	44,9	46,1	47,5	49,4	42,8	45,3	49,2
Xylole	20,4	21,3	21,6	21,7	16,3	17,3	17,9
C ₉₋₄ -Aromaten	2,2	2,0	2,0	1,7	1,0	0,7	0,6
C ₁₀ -Aromaten	0,7	0,5	0,5	0,4	0,6	0,4	0,3
Umwandlung (Gew.-% vom Toluol)	55,1	53,9	52,5	50,6	57,2	54,7	50,8

709825 / 1055

- 28 -

32

Beispiel 12

Zur Veranschaulichung der erfindungsgemäßen Arbeitsweise einer Dealkylierung und der leichten Umschaltung von der einen Arbeitsweise auf eine andere wurde eine Menge von 8,77 g der Katalysatorzusammensetzung gemäß den Beispielen 5 bis 11 in ein Reaktionsgefäß aus korrosionsfestem Stahl eingebracht und bei 482°C (900°F) unter einem Druck von $42,2 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (600 psig) eine Stunde lang erhitzt, während $175 \text{ cm}^3/\text{min}$. Wasserstoff dort hindurchgeleitet wurden. Danach wurden $10,2 \text{ cm}^3/\text{h}$ eines Einsatzmaterials, bestehend aus 99 Gew.-% Toluol (perkoliert durch Silicagel) und 1 Gew.-% Hexylamin, über den Katalysator bei einer gewichtsmäßigen stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit von 1 mit $154 \text{ cm}^3/\text{min}$. Wasserstoff (Wasserstoff/Kohlenwasserstoff-Molverhältnis 4/1) unter einem Druck von $42,2 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (600 psig) und bei einer Temperatur von 427°C (800°F) geleitet. Nach 90 Stunden dieses Arbeitsvorganges wurde die Temperatur des Reaktors auf 635°C (1175°F) erhöht. Eine Bestimmung des Materialgleichgewichts wurde nach einem Arbeitsvorgang von 96,3 Stunden unter dem Reaktordruck von $42,2 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (600 psig) und unter der Reaktortemperatur von 615°C (1139°F) ausgeführt. Die gewichtsprozentualen Ergebnisse der Produktverteilungsbestimmung zu diesem Zeitpunkt sind in der nachstehenden Tabelle IV angegeben.

Beispiel 13

Nach einem Arbeitsvorgang von 97 Stunden bei der

709825 / 1055

- 29 -

33

Ausführungsform gemäß Beispiel 12 wurde die Reaktortemperatur auf $440,6^{\circ}\text{C}$ (825°F) erniedrigt; das Einsatzmaterial wurde so abgeändert, daß es aus reinem Toluol bestand. Nach 115,3 Stunden im Arbeitsvorgang wurde eine weitere Materialgleichgewichtsbestimmung des Reaktionssystems bei einer Reaktortemperatur von 440°C (824°F) bzw. einem Druck von $42,9 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (610 psig) vorgenommen. Die Resultate der Produktverteilungsbestimmung sind ebenfalls in der nachstehenden Tabelle IV zusammengestellt.

Beispiel 14

Die Untersuchung gemäß Beispiel 13 wurde fortgesetzt; es wurde eine weitere Materialgleichgewichtsbestimmung nach 139,3 Stunden im Arbeitsvorgang vorgenommen. Die Reaktortemperatur zu diesem Zeitpunkt betrug 441°C (826°F); der Reaktordruck lag bei $42,5 \text{ kg/cm}^2$ Manometer (605 psig). Die Produktverteilung bei dieser Bestimmung ist ebenfalls in der nachstehenden Tabelle IV angegeben.

709825/1055

- 34 -
34

Tabelle IV

Beispiel

12

13

14

Produktverteilung
(Cew.-%)

Methan	16,7	0,02	--
Äthan	6,9	0,3	0,2
Propan	0,2	0,6	0,5
Isobutan	--	0,08	0,06
n-Butan	--	0,09	0,08
Isopentan	--	0,02	0,02
n-Pentan	--	0,005	--
Benzol	47,5	7,7	9,1
C ₇ -Paraffine	0,3	0,09	0,03
Toluol	23,0	80,7	77,7
Xylole	3,0	9,8	11,6
C ₉ -Aromaten	0,2	0,4	0,6
C ₁₀ -Aromaten	0,01	0,15	0,10

Die vorstehenden Daten zeigen, daß katalytische Umwandlung, z.B. Disproportionierung von alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und thermische Hydrodealkylierung der betreffenden Kohlenwasserstoffe nach dem erfundungsgemäßen Verfahren leicht und sehr wirksam ausgeführt werden kann.

709825/1055

✓